

TP Spectroscopie : Suivi temporel d'une réaction chimique

Toute solution colorée absorbe plus ou moins les radiations lumineuses du spectre du visible. L'absorption d'une radiation lumineuse par une entité chimique (atome, molécule ou ion) dépend en particulier de la longueur d'onde λ de la radiation allant de 400 à 800nm pour le visible. La grandeur physique qui caractérise l'absorption est l'**absorbance A**, mesurée par le spectrophotomètre, grandeur sans unité.

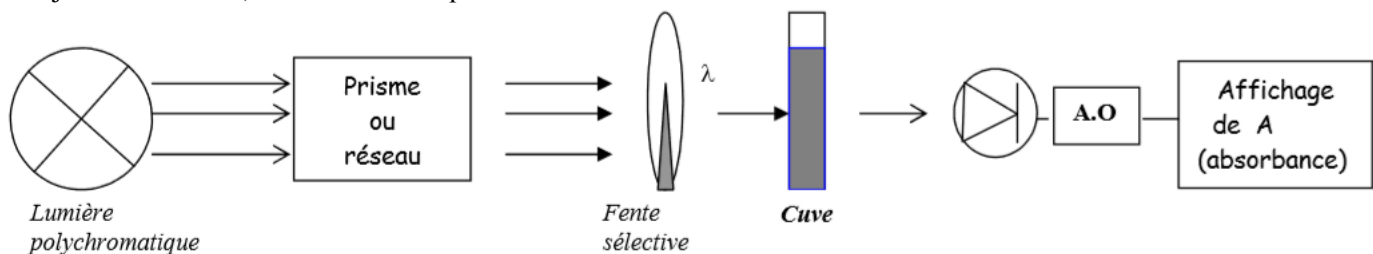
Lorsqu'un faisceau de lumière traverse la solution, l'intensité lumineuse du faisceau transmis I est inférieure à celle du faisceau incident I_0 : La solution absorbe une partie de l'intensité lumineuse reçue. Le spectroscope effectue une comparaison entre l'intensité du faisceau incident et transmis par l'intermédiaire de la grandeur appelée absorbance A définie par la relation :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

En général $0 < A < 2$. Lorsque l'absorbance de la solution est proche de zéro, la solution absorbe peu (proche de la transparence), si elle est élevée, la solution absorbe beaucoup (proche de l'opacité).

Le spectrophotomètre

Cet appareil permet de mesurer l'absorbance d'une solution. Il est constitué d'une source de lumière blanche, d'un système dispersif (qui décompose la lumière blanche en radiations monochromatiques comme un prisme ou un réseau) et sélectionne une radiation donc une longueur d'onde de travail (une fente), un porte-cuve (afin de placer la solution sur le trajet de la lumière) et un détecteur qui mesure l'intensité lumineuse.

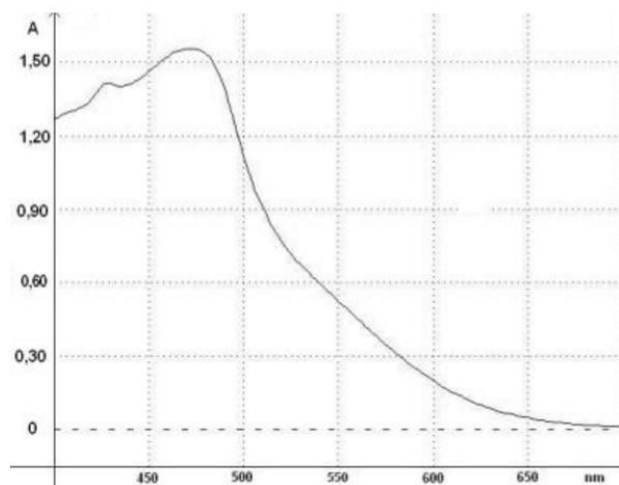


Avant de faire les mesures d'absorbance d'une solution, il faut déterminer la longueur d'onde à laquelle vous allez travailler afin d'avoir des mesures de A les plus précises possibles. Pour cela on trace un spectre d'absorbance

pour différentes longueur d'onde $A=f(\lambda)$.

Voici le spectre d'absorption du diiode.

- A quelle longueur d'onde va-t-on travailler ?



L'absorbance ne doit dépendre que de l'espèce colorée à analyser. Il faut donc éliminer l'absorbance de toutes les autres espèces en solution avec l'espèce colorée. Pour cela, on règle le zéro de l'appareil avec la cuve que l'on va utiliser pour les mesures contenant toutes les espèces sauf l'espèce colorée : cette solution s'appelle le blanc.

La Loi de Beer-Lambert

Cette relation s'écrit : $A_\lambda = \epsilon \cdot l \cdot [X]$ avec :

- $[X]$ concentration de l'espèce colorée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- l épaisseur de solution traversée (= largeur de la cuve en cm)
- ϵ coefficient d'absorption ou d'extinction molaire (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) constante qui dépend essentiellement de λ et de l'espèce colorée

La largeur des cuves étant constante la loi s'écrit souvent plus simplement sous la forme : $A_\lambda = k [X]$ avec k coefficient de proportionnalité ($k = \epsilon \cdot l$ où k s'exprime en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Dans le cas présent, l'espèce colorée est le diiode, $[I_2] = c$ et la loi s'écrit $A_\lambda = k \cdot c$.

L'expérience montre que cette loi n'est pas vérifiée quand l'absorbance est trop grande ($A > 2$) c'est-à-dire pour des solutions colorées trop concentrées.

Longueurs d'ondes Absorbées (nm)	Couleur « absorbée » par le corps	Couleur complémentaire
400-435	Violet	Vert-jaunâtre
435-480	Bleu	Jaune
480-490	Bleu-verdâtre	Orange
490-500	Vert-bleuâtre	Rouge
510-560	Vert	Pourpre
560-580	Vert-jaunâtre	Violet
580-595	Jaune	Bleu
595-610	Orange	Bleu-verdâtre
610-750	Rouge	Vert-bleuâtre

La solution de diiode est de couleur jaune, donc la couleur « absorbée » par cette solution est bleue, ce qui correspond à des longueurs d'onde comprises entre 435 et 480 nm.

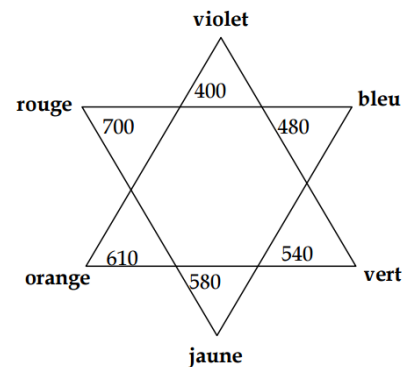
En général : une solution colorée absorbe certaines longueurs d'onde et la couleur de la solution perçue par l'œil correspond à la couleur complémentaire de celle qui est absorbée par la solution.

Le cercle chromatique :

Sur une étoile à 6 branches, on place les couleurs selon leur succession dans l'arc-en-ciel.

Les couleurs complémentaires apparaissent alors diamétralement opposées.

Les longueurs d'onde indiquées sont des valeurs approximatives.



Première partie :

Manipulation

- Mesurer l'absorbance A_{480} des 6 solutions étalons en suivant le mode d'emploi du spectrophotomètre. La solution de référence qui permet de faire l'étalonnage du spectrophotomètre est une solution d'iodure de potassium à $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ (cette solution incolore est le solvant des solutions colorées. Ceci est exceptionnel : cette solution de référence est très souvent l'eau, solvant des solutions aqueuses).
- Compléter le tableau ci-dessous :

n° des solutions de I_2	1	2	3	4	5
Concentration c (en mol.L^{-1})	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Absorbance A					

Exploitation

- Tracer la courbe $A=f([X])$
- Déterminer la valeur du coefficient k

Seconde partie :

But : Suivi temporel d'une réaction chimique et facteurs cinétiques

Il s'agit de la réaction entre les ions iodure I^- (incolores) et les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ (incolores) des couples I_2 / I^- et $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$. Il se forme du diiode qui donne une teinte jaune puis orangée et brune au fur et à mesure que sa concentration augmente. On se propose de mesurer l'absorbance de cette solution au cours de la réaction et d'en déduire l'évolution de la concentration des espèces présentes.

Les réactifs :

- Solution d'iodure de potassium KI de concentration $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Manipulation

Ce suivi sera effectué pour les 2 cas suivants : $C_{KI^1}=5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_{KI^2}=1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

- La solution de référence pour faire le blanc est un mélange de 10 mL d'iodure de potassium et 10 mL d'eau
- Prélever avec précision 10,0 mL d'iodure de potassium à $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. Placer ce prélèvement dans un bécher.
- Prélever avec précision puis placer dans un 2^{ème} bécher 10,0 mL de peroxydisulfate de potassium.
- Verser le contenu du 2^{ème} bécher dans le premier **en déclenchant le chronomètre**. Agiter pour homogénéiser.
- Remplir **rapidement** une cuve avec ce mélange et l'introduire dans le spectrophotomètre précédemment réglé pour faire la première mesure à $t=2 \text{ min}$. Relever les valeurs de l'absorbance A de la solution dans le tableau ci-dessous :

Pour $[I^-]=5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$:

Temps	0 min	2 min	4 min	6 min	8 min	10 min	12 min	14 min
Absorbance								
Temps	16 min	18 min	20 min	22 min	24 min	26 min	28 min	30 min
Absorbance								

Pour $[I^-]=1,0 \text{ mol.L}^{-1}$:

Temps	0 min	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	6 min	7 min
Absorbance								
Temps	6 min	9 min	10 min	11 min	12 min	13 min	14 min	15 min
Absorbance								

Exploitation

1. Tracer les courbes $A=f(t)$ pour les deux concentrations de KI
2. Tracer la tangente horizontale correspondant à $[I_2]_{\text{max}}$ (on parle d'asymptote horizontale)
3. Déterminer l'absorbance A_{max} puis calculer $[I_2]_{\text{max}}$ à partir de k déterminé précédemment.
4. Comparer l'évolution de $[I_2]$ au cours du temps pour les deux cas. La concentration est-elle un facteur cinétique ?
5. Graphiquement, trouver le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour chacun des deux graphes.

Données complémentaires

1- Facteurs cinétiques

Un facteur cinétique est un paramètre qui modifie la durée d'évolution du système chimique.

2- Catalyseur

Un catalyseur est une espèce chimique qui oriente ou accélère une réaction sans modifier l'état final du système chimique. Un catalyseur est consommé puis régénéré au cours de la réaction, il ne figure donc pas dans l'équation-bilan de la réaction.

3- Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction est égal à la moitié de l'avancement final x_{max} .

4- Vitesse de réaction

On peut considérer que la vitesse de réaction à un instant donné est proportionnelle au coefficient directeur de la tangente à la courbe d'évolution au même instant.

Pour aller plus loin...

6. La réaction entre les ions peroxydisulfates $S_2O_8^{2-}$ et les ions iodures I^- est totale. Compléter le tableau d'avancement suivant connaissant le nombre de mol de diiode dans l'état final et sachant que les ions peroxydisulfates sont limitants. En déduire le nombre de mol initial d'ions peroxydisulfates ainsi que la concentration initiale de la solution de peroxydisulfate de potassium utilisées.

<i>Etat</i>	<i>avancement</i>	$S_2O_8^{2-} + 2 I^- \rightarrow I_2 + 2 SO_4^{2-}$			
Etat initial (en mol)	0				
en cours	x				
Etat final	x_f				